

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-242730

(43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl.

H01B 3/12
C04B 35/46
H01G 4/12

(21)Application number : 04-079375

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1992

(72)Inventor : SANO HARUNOBU
HAMACHI YUKIO
SAKABE YUKIO

(54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR USING IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a dielectric porcelain composition which provides a high dielectric constant without becoming a semiconductor even when baked in a reducing atmosphere and notwithstanding the crystal particle diameter being small.

CONSTITUTION: This is a dielectric ceramic composition which contains a glass oxide of 0.05 to 5.0 part by weight including a main component of BaO-SrO- Li₂O-SiO₂ in proportion to the following main component of 100 parts by weight: When each oxide of Mn and Ni is represented by MnO₂ and NiO for a sub- component, at least one kind of the respective oxides of Mn and Ni is added to contain 0.02 to 2.0mo in proportion to 100mol of the main component which satisfies the following general formula: (Ba_{1-x-y-z}Sr_xReyMgz)_m (Ti_{1-o}Coo)O₃ where (x), (y), (z), (o) and (m) are to be 0.05≤x≤0.35, 0.0005≤y ≤0.03, 0.0005≤z≤0.05, 0.0005≤o≤0.03, 1.00≤m≤1.04.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3318952

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-242730

(43)公開日 平成5年(1993)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 2 2	9059-5G		
C 0 4 B 35/46		D 7310-4G		
H 0 1 G 4/12	3 5 8	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-79375	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成4年(1992)2月28日	(72)発明者	佐 野 晴 信 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	浜 地 幸 生 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(72)発明者	坂 部 行 雄 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
		(74)代理人	弁理士 岡田 全啓

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物とそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】

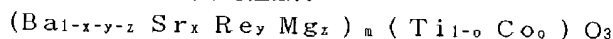
【目的】 還元性雰囲気中で焼成しても半導体化せず、しかも結晶粒径が小さいにもかかわらず、大きな誘電率が得られる誘電体磁器組成物を提供する。

【構成】 Ba, Sr, Mg, Ti, CoおよびRe (ReはTb, Dy, HoおよびErの中から選ばれる少なくとも1種類)の各酸化物からなり、次の一般式、
 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xRe_yMg_z)_m(Ti_{1-o}Co_o)_nO_3$ で表され、x, y, z, oおよびmが、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.0005 \leq y \leq 0.03$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.0005 \leq o \leq 0.03$ 、 $1.00 \leq m \leq 1.04$ の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、MnおよびNiの各酸化物をMnO₂ およびNiOと表したとき、MnおよびNiの各酸化物の少なくとも一種類が0.02~2.0モル添加含有し、前記主成分を100重量部として、BaO-SrO-Li₂O-SiO₂を主成分とする酸化物ガラスを0.05重量部~5.0重量部含む、誘電体磁器組成物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba, Sr, Mg, Ti, CoおよびRe (ReはTb, Dy, HoおよびErの中から選ばれ*



で表され、x, y, z, oおよびmが、

$$0.05 \leq x \leq 0.35$$

$$0.0005 \leq y \leq 0.03$$

$$0.0005 \leq z \leq 0.05$$

$$0.0005 \leq o \leq 0.03$$

$$1.00 \leq m \leq 1.04$$

の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、MnおよびNiの各酸化物をMnO₂ およびNiOと表したとき、MnおよびNiの各酸化物の少なくとも一種類を0.02~2.0モル添加含有し、前記主成分を100重量部として、BaO-SrO-Li₂O-SiO₂を主成分とする酸化物ガラスを0.05重量部~5.0重量部含む、誘電体磁器組成物。

【請求項2】 請求項1の誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、NiおよびNi合金のうちの1種類からなる内部電極とを含む、積層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は誘電体磁器組成物とそれをを用いた積層セラミックコンデンサに関し、特にたとえばNiあるいはNi合金からなる内部電極を含む積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体磁器組成物とそれをを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に積層セラミックコンデンサの製造工程では、まず、その表面に内部電極となる電極材料を塗布したシート状の誘電体材料が準備される。誘電体材料としては、たとえばBaTiO₃を主成分とする材料などが用いられる。この電極材料を塗布したシート状の誘電体材料を積層して熱圧着し、一体化したものを自然雰囲気中において1250~1350℃で焼成することで、内部電極を有する誘電体磁器が得られる。そして、この誘電体磁器の端面に、内部電極と導通する外部電極を焼き付けて、積層セラミックコンデンサが得られる。また、近年のエレクトロニクスの発展に伴い電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサも小型化の傾向が顕著になってきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような積層セラミックコンデンサに用いられる内部電極の材料としては、次のような条件を満たす必要がある。

【0004】(a) 誘電体磁器と内部電極とが同時に焼成されるので、誘電体磁器が焼成される温度以上の融点を有すること。

【0005】(b) 酸化性の高温雰囲気中においても酸化されず、しかも誘電体と反応しないこと。

2

* 少なくとも1種類の希土類元素)の各酸化物からなり、次の一般式

※【0006】このような条件を満足する電極材料としては、白金、金、パラジウムあるいはこれらの合金などのような貴金属が用いられていた。

【0007】しかしながら、これらの電極材料は優れた特性を有する反面、高価であった。そのため、積層セラミックコンデンサに占める電極材料費の割合は30~70%にも達し、製造コストを上昇させる最大の要因となっていた。

【0008】貴金属以外に高融点をもつものとしてNi, Fe, Co, W, Moなどの単金属があるが、これらの単金属は高温の酸化性雰囲気中では容易に酸化されてしまい、電極としての役目を果たさなくなってしまう。そのため、これらの単金属を積層セラミックコンデンサの内部電極として使用するためには、誘電体磁器とともに中性または還元性雰囲気中で焼成する必要がある。しかしながら、従来の誘電体磁器材料では、このような還元性雰囲気中で焼成すると著しく還元されてしまい、半導体化してしまうという欠点があった。

【0009】また、積層セラミックコンデンサを小型化する方法としては、一般的に大きな誘電率を有する材料を用いるか、誘電体層を薄膜化することが知られている。しかし、大きな誘電率を有する材料は結晶粒が大きく、10μm以下のような薄膜になると、1つの層中に存在する結晶粒の数が減少し、信頼性が低下してしまう。

【0010】一方、特開昭58-135507号公報、特開昭58-223669号公報、特開昭59-86103号公報に示されるように、チタン酸バリウム固溶体に酸化セリウムあるいは酸化ネオジウムを添加した、結晶粒径の小さい誘電体磁器が知られている。このように結晶粒径を小さくすることによって、1つの層中に存在する結晶粒の数を増やすことができ、信頼性の低下を防ぐことができる。

【0011】しかしながら、この希土類酸化物を添加した材料では、還元雰囲気中で焼成すると還元されてしまい、内部電極としてNiなどの単金属を使用した積層セラミックコンデンサを製造することは不可能であった。

【0012】それゆえに、この発明の主たる目的は、還元性雰囲気中で焼成しても半導体化せず、しかも結晶粒径が小さいにもかかわらず、大きな誘電率が得られる誘電体磁器組成物および低コストで信頼性の高い小型大容量の積層セラミックコンデンサを提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、Ba, Sr, Mg, Ti, CoおよびRe (ReはTb, Dy, HoおよびErの中から選ばれる少なくとも1種類)の

※50

各酸化物からなり、次の一般式、 $(\text{Ba}_{1-x-y-z} \text{Sr}_x \text{Re}_y \text{Mg}_z)_m (\text{Ti}_{1-o} \text{Co}_o) \text{O}_3$ で表され、 x, y, z, o および m が、 $0.05 \leq x \leq 0.35$ 、 $0.0005 \leq y \leq 0.03$ 、 $0.0005 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.0005 \leq o \leq 0.03$ 、 $1.00 \leq m \leq 1.04$ の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、MnおよびNiの各酸化物を MnO_2 および NiO と表したとき、MnおよびNiの各酸化物の少なくとも一種類を0.02~2.0モル添加含有し、前記主成分を100重量部として、 $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスを0.05重量部~5.0重量部含む、誘電体磁器組成物である。

【0014】第2の発明は、前記誘電体磁器組成物からなる誘電体層と、NiおよびNi合金のうちの1種類からなる内部電極とを含む、積層セラミックコンデンサである。

【0015】

【作用】Ba, Sr, Mg, Ti, CoおよびRe (ReはTb, Dy, HoおよびErの中から選ばれる少なくとも1種類の希土類元素)の各酸化物の組成比を調整し、Mn, Niの各酸化物および $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスを添加することによって、還元雰囲気中においても、その特性を劣化させることなく、焼成することができる。さらに、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 の希土類酸化物およびCo酸化物は、誘電体の粒成長を抑制する効果がある。そして、結晶粒径が小さいことから、1つの誘電体層中に存在する結晶粒の数を増やすことができるため、誘電体層の厚みを薄くしても信頼性の低下を防ぐことができる。

【0016】

【発明の効果】この発明によれば、還元性雰囲気中で焼成しても還元されず、半導体化しない誘電体磁器組成物を得ることができる。したがって、この誘電体磁器組成物を用いて積層セラミックコンデンサを製造すれば、電

極材料として卑金属を用いることができ、1270℃以下と比較的低温で焼成可能であるため、積層セラミックコンデンサのコストダウンを図ることができる。

【0017】また、この誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサでは、誘電率が10000以上あり、しかもこのように高誘電率であるにもかかわらず、結晶粒が3μm以下と小さい。したがって、誘電体層を薄膜化しても、従来の積層セラミックコンデンサのように層中に存在する結晶粒の量が少なくなならない。このため、信頼性が高く、しかも小型で大容量の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0018】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

【0019】

【実施例】まず、原料として、純度99.8%以上の BaCO_3 、 SrCO_3 、 MgCO_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 MnO_2 、 NiO を準備した。これらの原料を $(\text{Ba}_{1-x-y-z} \text{Sr}_x \text{Re}_y \text{Mg}_z)_m (\text{Ti}_{1-o} \text{Co}_o) \text{O}_3$ の組成式で表され、 x, y, z, o, m が表1に示す割合となるように配合して、配合原料を得た。ここで、ReはTb, Dy, Ho, Erから選ばれる少なくとも1種類である。この配合原料をボールミルで湿式混合し、粉碎したのち乾燥し、空気中において1100℃で2時間仮焼して仮焼物を得た。この仮焼物を乾式粉碎機によって粉碎し、粒径が1μm以下の粉碎物を得た。この粉碎物に、予め準備した粒径1μm以下の $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスを秤量し、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ボールミルによって湿式混合し、セラミックスラリーを調整した。そののち、セラミックスラリーをドクターブレード法によってシート成形し、厚み26μmの矩形のグリーンシートを得た。

【0020】

【表1】

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	(Ba _{1-x-y-z} Sr _x Re _y Mg _z) _m (Ti _{1-o} Co _o) O ₃						(モル)		(重量部)
	x	y	z	m	o	Re	MnO ₂	NiO	酸化物ガス
*1	0.02	0.01	0.01	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*2	0.18	0	0.005	1.01	0.01	—	0.3	0.2	0.5
*3	0.15	0.02	0	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*4	0.22	0.01	0.005	1.01	0	Dy	0.3	0.2	0.5
*5	0.20	0.01	0.005	0.990	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
*6	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	—	—	0.5
*7	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	0.4	0.1	—
8	0.05	0.03	0.05	1.02	0.025	Dy	1.2	0.8	0.05
9	0.35	0.005	0.005	1.01	0.005	Tb	0.5	0.1	1.0
10	0.23	0.01	0.005	1.01	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
11	0.28	0.0005	0.0005	1.01	0.01	Dy	0.5	—	0.5
12	0.20	0.01	0.001	1.04	0.0005	Ho	0.02	—	5.0
13	0.21	0.015	0.01	1.01	0.01	Er	0.2	0.3	1.0
14	0.19	0.01	0.01	1.00	0.03	Dy	0.4	0.1	0.7
15	0.22	0.01	0.005	1.01	0.01	Er	0.4	0.1	0.5
16	0.12	0.02	0.005	1.02	0.02	Dy	0.4	0.1	0.7
*17	0.40	0.01	0.01	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*18	0.08	0.05	0.005	1.01	0.005	Dy	0.3	0.2	0.5
*19	0.18	0.01	0.08	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*20	0.16	0.005	0.005	1.01	0.05	Dy	0.3	0.2	0.5
*21	0.20	0.01	0.005	1.05	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
*22	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	2.0	1.0	0.5
*23	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	0.4	0.1	10.0

【0021】次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。導電ペースト層が形成されたセラミックグリーンシートを、導電ペーストの引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、積層体を得た。得られた積層体をN₂雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させたのち、酸素分圧が10⁻⁹~10⁻¹² MPaのH*

*2 -N₂ -空気ガスからなる還元性雰囲気中において表2に示す温度で2時間焼成し、セラミック焼結体を得た。得られたセラミック焼結体の表面を、走査型電子顕微鏡で倍率1500倍で観察し、グレインサイズを測定した。そして、その結果を表2に示した。

【0022】

【表2】

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	焼成 温度 (°C)	誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{20}$ (%)			CR積(M $\Omega \cdot \mu$ F)		クイン サイズ (μ m)
				-25°C	85°C	$ \Delta C/C_{20} _{\max}$	25°C	85°C	
*1	1330	5200	8.5	-45	-10	59	3200	500	3.0
*2	1250	11200	5.4	-72	-55	72	17000	2000	6.5
*3	1250	14200	3.8	-55	-70	70	830	50	2.0
*4	1250	16800	6.0	-77	72	77	7100	250	4.5
*5	1250	測定不能							3.0
*6	1270	14000	4.0	-76	-72	76	2600	70	2.5
*7	1350	17200	5.2	-77	-73	73	4500	1000	3.0
8	1270	10800	4.3	-79	-64	79	4700	600	2.0
9	1250	12300	2.9	-70	-76	76	12000	1500	2.0
10	1250	15100	3.2	-77	-75	77	24000	2100	2.5
11	1250	14200	2.9	-75	-73	75	17000	1300	3.0
12	1270	11500	3.0	-70	-74	74	7500	2500	2.0
13	1250	16000	3.2	-75	-78	78	8200	1100	2.5
14	1230	17000	3.9	-78	-77	78	5300	700	3.0
15	1250	16400	3.6	-76	-77	77	9500	1500	3.0
16	1250	11900	3.3	-73	-75	75	6800	1000	2.0
*17	1350	4700	6.3	15	-61	61	750	50	3.0
*18	1250	測定不能							2.0
*19	1230	6200	2.3	-41	-65	65	910	20	2.0
*20	1250	12400	7.0	-69	-55	69	520	40	2.5
*21	焼結不良								
*22	1220	14300	5.8	-73	-76	76	640	10	2.5
*23	1150	7700	3.3	-71	-63	71	16500	1200	5.0

【0023】焼成後、得られた焼結体の両端面にAゲペーストを塗布し、N₂雰囲気中において600°Cの温度で焼き付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは16 μ mである。また、有効誘電体セラミック層の総数は19であり、一層当たりの対向電極の面積は2.1mm²である。

【0024】静電容量(C)および誘電損失($\tan \delta$)は、自動ブリッジ式測定器を用いて、周波数1kHz、1V_{rms}、温度25°Cにて測定し、静電容量から誘電率(ϵ)を算出した。次に、絶縁抵抗(R)を測定す*50

*るために、絶縁抵抗計を用い、25Vの直流電圧を2分間印加して、25°C、85°Cでの絶縁抵抗(R)を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。なお、温度変化に対する静電容量の変化率については、20°Cでの静電容量を基準とした-25°Cと85°Cでの変化率($\Delta C/C_{20}$)および-25°Cから85°Cの範囲内で絶対値としてその変化率が最大である値($|\Delta C/C_{20}|_{\max}$)を示した。そして、これらの結果を表2に示した。

【0025】次に、各組成の限定理由について説明する。

【0026】(Ba_{1-x-y-z}Sr_xRe_yMg_z)_a(

$(\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_3$ において、試料番号1のように、Sr量xが0.05未満の場合、誘電率 ϵ が10000未満と低くなり、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超えて好ましくない。また、試料番号17のように、Sr量xが0.35を超えると、磁器の焼結性が悪くなり、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超え、CR積が25℃で1000M Ω ・ μF 未満、85℃で100M Ω ・ μF 未満となり、絶縁抵抗の低下が生じ好ましくない。

【0027】さらに、試料番号2のように、Re量yが0.0005未満であれば、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超え、さらに結晶粒径が3 μm より大きくなるため、誘電体層を薄膜化できず好ましくない。一方、試料番号18のように、Re量yが0.03を超えると、還元性雰囲気中で焼成したときに磁器が還元され、半導体化して絶縁抵抗が大幅に低下し好ましくない。

【0028】また、試料番号3のように、Mg量zが0.0005未満であれば、25℃、85℃でのCR積が低下し好ましくない。一方、試料番号19のように、Mg量zが0.05を超えると、誘電率 ϵ が10000未満に低下するだけでなく、絶縁性も低下し好ましくない。

【0029】試料番号4のように、Co量oが0.0005未満の場合、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超え、さらに結晶粒径が3 μm より大きくなるため、誘電体層を薄膜化できず好ましくない。一方、試料番号20のように、Co量oが0.03を超えると、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超えて大きくなり、CR積が25℃で1000M Ω ・ μF 未満、85℃で100M Ω ・ μF 未満となり、絶縁抵抗の低下が生じ好ましくない。

【0030】試料番号5のように、 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Re}_y\text{Mg}_z)_n(\text{Ti}_{1-o}\text{Co}_o)\text{O}_3$ のモル比mが1.000未満では、還元性雰囲気中で焼成したとき

に磁器が還元され、半導体化して絶縁抵抗が低下してしまい好ましくない。一方、試料番号21のように、モル比mが1.04を超えると、焼結性が極端に悪くなり好ましくない。

【0031】さらに、試料番号6のように、 MnO_2 、 NiO の添加量が0.02モル未満の場合、85℃でのCR積が低くなり、高温中における長時間使用の信頼性が低下し好ましくない。一方、試料番号22のように、 MnO_2 、 NiO の量が2.0モルを超えると、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超えて大きくなり、同時に絶縁抵抗も低下し好ましくない。

【0032】また、試料番号7のように、 $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスの添加量が0.05重量部未満の場合、焼結性が悪くなり、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%を超えて好ましくない。一方、試料番号23のように、 $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ を主成分とする酸化物ガラスの添加量が5.0重量部を超えると、誘電率が10000未満に低下するとともに、結晶粒径が3 μm より大きくなり好ましくない。

【0033】それに対して、この発明の誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサは、誘電率が10000以上と高く、誘電損失 $\tan\delta$ が5.0%以下で、温度に対する静電容量の変化率が、-25℃～85℃の範囲でJIS規格に規定するF特性規格を満足する誘電体磁器を得ることができる。しかも、この積層セラミックコンデンサでは、25℃、85℃における絶縁抵抗が、CR積で表したときに、それぞれ1000M Ω ・ μF 以上、100M Ω ・ μF 以上と高い値を示す。さらに、この発明の誘電体磁器組成物は、焼成温度も1270℃以下と比較的低温で焼結可能であり、粒径についても3 μm 以下と小さい。

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the stacked type ceramic condenser using the dielectric porcelain constituent and it which are used for the stacked type ceramic condenser containing the internal electrode which consists of nickel or a nickel alloy especially, for example about a dielectric porcelain constituent and the stacked type ceramic condenser which used it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally by the production process of a laminating ceramic condenser, the dielectric materials of the shape of a sheet which applied the electrode material used as an internal electrode are first prepared the front face. As dielectric materials, it is BaTiO₃, for example. The ingredient used as a principal component is use. The laminating of the dielectric materials of the shape of a sheet which applied this electrode material is carried out, thermocompression bonding is carried out and the dielectric porcelain which has an internal electrode is obtained by calcinating the unified thing at 1250-1350 degrees C in a natural ambient atmosphere. And an internal electrode and flowing external electrode can be burned on the end face of this dielectric porcelain, and a stacked type ceramic condenser is obtained. Moreover, the miniaturization of electronic parts advances quickly with development of electronics in recent years, and the inclination of a miniaturization of a stacked type ceramic condenser is becoming remarkable.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is necessary to fulfill the following conditions as an ingredient of the internal electrode used for such a laminating ceramic condenser.

[0004] (a) Since dielectric porcelain and an internal electrode are calcinated by coincidence, have the melting point beyond the temperature at which dielectric porcelain is calcinated.

[0005] (b) Don't oxidize in the elevated-temperature ambient atmosphere of an oxidizing quality, and, moreover, don react with a dielectric.

[0006] As an electrode material with which are satisfied of such conditions, noble metals, such as platinum, gold, palladium, or these alloys, were used.

[0007] However, while these electrode materials had the outstanding property, they were expensive. Therefore, the r of the electrode material expense occupied to a stacked type ceramic condenser reached also to 30 - 70%, and had become the greatest factor which raises a manufacturing cost.

[0008] Although there is base metal, such as nickel, Fe, Co, W, and Mo, to have high-melting in addition to noble metals, such base metal will oxidize easily and will stop achieving the duty as an electrode in a hot oxidizing atmosphere. Therefore, in order to use such base metal as an internal electrode of a stacked type ceramic condenser, is necessary to calcinate in neutrality or a reducing atmosphere with dielectric porcelain. However, with the conventional dielectric porcelain ingredient, when calcinated in such a reducing atmosphere, it will be returned remarkably and there was a fault of semi-conductor-izing.

[0009] Moreover, thin-film-izing a dielectric layer as an approach of miniaturizing a stacked type ceramic condenser using the ingredient which generally has a big dielectric constant is known. However, the number of the crystal grain with which the ingredient which has a big dielectric constant exists in one layer if crystal grain is large and becomes thin films following 10 micrometers will decrease, and dependability will fall.

[0010] On the other hand, as shown in JP,58-135507,A, JP,58-223669,A, and JP,59-86103,A, the small dielectric porcelain of the diameter of crystal grain which added cerium oxide or oxidation neodium to the barium titanate so solution is known. Thus, by making the diameter of crystal grain small, the number of the crystal grain which exists one layer can be increased, and the fall of dependability can be prevented.

[0011] However, it was impossible to have manufactured the stacked type ceramic condenser which will be returned with the ingredient which added this rare earth oxide if it calcinates in reducing atmosphere, and used base metal, su

as nickel, as an internal electrode.

[0012] So, the main purpose of this invention is not semi-conductor-izing, even if it calcinates in a reducing atmosphere, but offering a reliable small mass stacked type ceramic condenser moreover, by the dielectric porcelain constituent and low cost from which a big dielectric constant's is obtained, although the diameter of crystal grain is small.

[0013]

[Means for Solving the Problem] The 1st invention consists of each oxide of Ba, Sr, Mg, Ti, Co, and Re (at least one kind as which Re is chosen from Tb, Dy, Ho, and Er). The following general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xRe_yMg_z)(Ti_{1-o}Co_o)O_3$ It is expressed. As opposed to 100 mols of principal components with which x, and y, z, o and m are satisfied of the relation of $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.0005 \leq y \leq 0.03$, $0.0005 \leq z \leq 0.05$, $0.0005 \leq o \leq 0.03$, and $1.00 \leq m \leq 1.04$ When each oxide of Mn and nickel is expressed as MnO₂ and NiO as an accessory constituent, It is BaO-SrO-Li₂O-SiO₂, carrying out 0.02-2.0-mol addition content of at least one kind of each oxide of Mn and nickel and using said principal component as the 100 weight sections. They are 0.05 weight section - 5.0 weight ***** an dielectric porcelain constituent about the oxide glass used as a principal component.

[0014] The 2nd invention is a stacked type ceramic condenser containing the dielectric layer which consists of said dielectric porcelain constituent, and the internal electrode which consists of one kind in nickel and nickel alloy.

[0015]

[Function] The presentation ratio of each oxide of Ba, Sr, Mg, Ti, Co, and Re (at least one kind of rare earth element as which Re is chosen from Tb, Dy, Ho, and Er) is adjusted, and it is each oxide and BaO-SrO-Li₂O-SiO₂ of Mn and nickel. It can calcinate without degrading the property in reducing atmosphere by adding the oxide glass used as a principal component. Furthermore, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, and Er₂O₃ A rare earth oxide and Co oxide have the effectiveness which controls grain growth of a dielectric. And since the diameter of crystal grain is small and the number of the crystal grain which exists in one dielectric layer can be increased, the fall of dependability can be prevented even if it makes thickness of a dielectric layer thin.

[0016]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if it calcinates in a reducing atmosphere, it is not returned but the dielectric porcelain constituent which is not semi-conductor-ized can be obtained. Therefore, if a stacked type ceramic condenser is manufactured using this dielectric porcelain constituent, base metal can be used as an electrode material, and since it can comparatively calcinate at low temperature with 1270 degrees C or less, the cost cut of a stacked type ceramic condenser can be aimed at.

[0017] Moreover, although there is a 10000 more than dielectric constant and it is moreover a high dielectric constant in this way in the stacked type ceramic condenser using this dielectric porcelain constituent, crystal grain is as small 3 micrometers or less. Therefore, even if it thin-film-izes a dielectric layer, the amount of the crystal grain which exists in a layer like the conventional stacked type ceramic condenser does not decrease. For this reason, it is reliable and, moreover, a small mass stacked type ceramic condenser can be obtained.

[0018] The above-mentioned purpose of this invention, the other purposes, the description, and an advantage will become still clearer from detailed explanation of the following examples.

[0019]

[Example] First, BaCO₃ of 99.8% or more of purity, SrCO₃, MgCO₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, TiO₂, Co MnO₂, and NiO were prepared as a raw material. These raw materials $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xRe_yMg_z)_m(Ti_{1-o}Co_o)O_3$ I was expressed with the empirical formula, it blended so that x, and y, z, o and m might become the rate shown in Table 1, and the feed ingredient was obtained. Here, Re is at least one kind chosen from Tb, Dy, Ho, and Er. It dried, after carried out wet blending of this feed ingredient and the ball mill ground it, and temporary quenching was carried out 1100 degrees C into air for 2 hours, and the temporary-quenching object was obtained. The dry mill ground this temporary-quenching object, and particle size obtained the grinding object 1 micrometer or less. BaO-SrO-Li₂O-SiO₂ with a particle size of 1 micrometer or less beforehand prepared for this grinding object Weighing capacity of the oxide glass used as a principal component was carried out, organic solvents, such as a polyvinyl-butyril system binder and ethanol, were added, with the ball mill, wet blending was carried out and the ceramic slurry was adjusted. Sheet forming of the ceramic slurry was carried out with the doctor blade method after it, and the green sheet of a rectangle with a thickness of 26 micrometers was obtained.

[0020]

[Table 1]

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	(Ba _{1-x-y-z} Sr _x Re _y Mg _z) _m (Ti _{1-o} Co _o) O ₃						(モル)		(重量部)
	x	y	z	m	o	Re	MnO ₂	NiO	酸化物成分
*1	0.02	0.01	0.01	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*2	0.18	0	0.005	1.01	0.01	—	0.3	0.2	0.5
*3	0.15	0.02	0	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*4	0.22	0.01	0.005	1.01	0	Dy	0.3	0.2	0.5
*5	0.20	0.01	0.005	0.990	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
*6	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	—	—	0.5
*7	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	0.4	0.1	—
8	0.05	0.03	0.05	1.02	0.025	Dy	1.2	0.8	0.05
9	0.35	0.005	0.005	1.01	0.005	Tb	0.5	0.1	1.0
10	0.23	0.01	0.005	1.01	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
11	0.28	0.0005	0.0005	1.01	0.01	Dy	0.5	—	0.5
12	0.20	0.01	0.001	1.04	0.0005	Ho	0.02	—	5.0
13	0.21	0.015	0.01	1.01	0.01	Er	0.2	0.3	1.0
14	0.19	0.01	0.01	1.00	0.03	Dy	0.4	0.1	0.7
15	0.22	0.01	0.005	1.01	0.01	Er	0.4	0.1	0.5
16	0.12	0.02	0.005	1.02	0.02	Dy	0.4	0.1	0.7
*17	0.40	0.01	0.01	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*18	0.08	0.05	0.005	1.01	0.005	Dy	0.3	0.2	0.5
*19	0.18	0.01	0.08	1.01	0.01	Dy	0.3	0.2	0.5
*20	0.16	0.005	0.005	1.01	0.05	Dy	0.3	0.2	0.5
*21	0.20	0.01	0.005	1.05	0.01	Dy	0.4	0.1	0.5
*22	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	2.0	1.0	0.5
*23	0.21	0.01	0.005	1.005	0.01	Dy	0.4	0.1	10.0

[0021] Next, on this ceramic green sheet, the conductive paste which makes nickel a subject was printed and the conductive paste layer for constituting an internal electrode was formed. Two or more sheet laminating of the ceramic green sheet with which the conductive paste layer was formed was carried out so that the side by which conductive paste is pulled out might become alternate, and the layered product was obtained. It is the obtained layered product N after heating in temperature of 350 degrees C and burning a binder in an ambient atmosphere, oxygen tension calculated for 2 hours at the temperature shown in Table 2 in the reducing atmosphere which consists of H₂-N₂-air g of 10⁻⁹ - 10⁻¹² MPa, and obtained the ceramic sintered compact. The front face of the obtained ceramic sintered compact was observed by one 1500 times the scale factor of this with the scanning electron microscope, and grain size was measured. And the result was shown in Table 2.

[0022]

[Table 2]

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	焼成 温度 (°C)	誘電率 ϵ	誘電損失 $\tan \delta$ (%)	容量温度変化率 $\Delta C/C_{20}$ (%)			CR積(M $\Omega \cdot \mu$ F)		丸イン サイズ (μ m)
				-25°C	85°C	$ \Delta C/C_{20} _{max}$	25°C	85°C	
*1	1330	5200	8.5	-45	-10	59	3200	500	3.0
*2	1250	11200	5.4	-72	-55	72	17000	2000	6.5
*3	1250	14200	3.8	-55	-70	70	830	50	2.0
*4	1250	16800	6.0	-77	72	77	7100	250	4.5
*5	1250	測定不能							3.0
*6	1270	14000	4.0	-76	-72	76	2600	70	2.5
*7	1350	17200	5.2	-77	-73	73	4500	1000	3.0
8	1270	10800	4.3	-79	-64	79	4700	600	2.0
9	1250	12300	2.9	-70	-76	76	12000	1500	2.0
10	1250	15100	3.2	-77	-75	77	24000	2100	2.5
11	1250	14200	2.9	-75	-73	75	17000	1300	3.0
12	1270	11500	3.0	-70	-74	74	7500	2500	2.0
13	1250	16000	3.2	-75	-78	78	8200	1100	2.5
14	1230	17000	3.9	-78	-77	78	5300	700	3.0
15	1250	16400	3.6	-76	-77	77	9500	1500	3.0
16	1250	11900	3.3	-73	-75	75	6800	1000	2.0
*17	1350	4700	6.3	15	-61	61	750	50	3.0
*18	1250	測定不能							2.0
*19	1230	6200	2.3	-41	-65	65	910	20	2.0
*20	1250	12400	7.0	-69	-55	69	520	40	2.5
*21	焼結不良								
*22	1220	14300	5.8	-73	-76	76	640	10	2.5
*23	1150	7700	3.3	-71	-63	71	16500	1200	5.0

[0023] Ag paste is applied to the both-ends side of the obtained sintered compact after baking, and it is N2. It could be burned at the temperature of 600 degrees C into the ambient atmosphere, and the external electrode electrically connected with the internal electrode was formed. Thus, the dimension of the obtained stacked type ceramic condens is 1.2mm in width of face of 1.6mm, die length of 3.2mm, and thickness, and the thickness of the dielectric ceramic layer which intervenes between internal electrodes is 16 micrometers. moreover, the total of an effective dielectric ceramic layer -- 19 -- it is -- the area of the counterelectrode of much more a hit -- 2.1mm² it is .

[0024] Using the automatic bridge type measuring instrument, electrostatic capacity (C) and dielectric loss (tan δ) were measured at the frequency of 1kHz, 1Vrms, and the temperature of 25 degrees C, and computed the dielectric constant (epsilon) from electrostatic capacity. Next, in order to measure insulation resistance (R), the insulation-resistance tester was used, the direct current voltage of 25V was impressed for 2 minutes, the insulation resistance (R in 25 degrees C and 85 degrees C was measured, and it asked for the product of electrostatic capacity (C) and insulation resistance (R), i.e., CR product. Moreover, the rate of change of the electrostatic capacity to a temperature change was measured. In addition, about the rate of change of the electrostatic capacity to a temperature change, the value ($|\Delta C/C_{20}|_{max}$) the rate of change of whose is max as an absolute value within the limits of -25 to 85 degrees C was shown. [the rate of change ($\Delta C/C_{20}$) in -25 degrees C on the basis of the electrostatic capacity in 20 degrees C at 85 degrees C and And these results were shown in table 2.

[0025] Next, the reason for limitation of each presentation is explained.

[0026] $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Re}_y\text{Mg}_z)\text{m}(\text{Ti}_{1-\text{o}}\text{Co}_{\text{o}})\text{O}_3$ It sets, and like a sample number 1, when the amount x of Sr is less than 0.05, a dielectric constant epsilon becomes low less than with 10000, and dielectric loss tangent is not desirable more than 5.0%. Moreover, like a sample number 17, if the amount x of Sr exceeds 0.35, the degree of sintering of porcelain worsens and dielectric loss tangent exceeds 5.0%, and CR product becomes under 1000 M omega-mu F at degrees C, it becomes under 100 M omega-mu F at 85 degrees C, and the fall of insulation resistance generates and is not desirable.

[0027] since [furthermore,] dielectric loss tangent exceeds 5.0% and the diameter of crystal grain becomes larger than 3 micrometers further with [the amount y of Re] 0.0005 [less than] like a sample number 2 -- a dielectric layer -- a thin film -- it does-izing and is not desirable. On the other hand, like a sample number 18, if the amount y of Re exceeds 0.03, when it calcinates by the reducing atmosphere, porcelain is returned, and it semi-conductor-izes, and it sharply and is not desirable [insulation resistance].

[0028] Moreover, with [the amount z of Mg] 0.0005 [less than], CR product (25 degrees C and 85 degrees C) falls and is not desirable like a sample number 3. On the other hand, if the amount z of Mg exceeds 0.05 like a sample number 19, a dielectric constant epsilon falls [it not only falls less than to 10000, but / insulation] and is not desirable

[0029] since dielectric loss tangent exceeds 5.0% and the diameter of crystal grain becomes larger than 3 micrometers further like a sample number 4, when the amount o of Co(es) is less than 0.0005 -- a dielectric layer -- a thin film -- it does-izing and is not desirable. On the other hand, dielectric loss tangent becomes large exceeding 5.0%, if the amount o of Co(es) exceeds 0.03 like a sample number 20, CR product will become under 1000 M omega-mu F at 25 degree C, and will become under 100 M omega-mu F at 85 degrees C, and it arises [the fall of insulation resistance] and is not desirable.

[0030] $\text{m}(\text{Ti}_{1-\text{o}}\text{Co}_{\text{o}})\text{O}_3$ like a sample number 5 ($\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Re}_y\text{Mg}_z$) When mole-ratio m calcinates in a reducing atmosphere less than by 1.000, porcelain is returned, it semi-conductor-izes, and insulation resistance falls and is not desirable. On the other hand, if mole-ratio m exceeds 1.04 like a sample number 21, a degree of sintering gets extremely bad and is not desirable.

[0031] Furthermore, like a sample number 6, when the addition of MnO_2 and NiO is less than 0.02 mols, 85-degree CR product becomes low, and the dependability of the prolonged use in an elevated temperature falls and is not desirable. On the other hand, like a sample number 22, if the amount of MnO_2 and NiO exceeds 2.0 mols, dielectric loss tangent becomes large exceeding 5.0%, and insulation resistance falls and is not desirable to coincidence, either

[0032] Moreover, it is $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ like a sample number 7. When the addition of the oxide glass used as a principal component is under the 0.05 weight section, a degree of sintering worsens and dielectric loss tangent is not desirable more than 5.0%. On the other hand, it is $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ like a sample number 23. If the addition of oxide glass used as a principal component exceeds the 5.0 weight sections, while a dielectric constant falls less than 10000, the diameter of crystal grain does not become large and have it. [more desirable than 3 micrometers]

[0033] To it, the stacked type ceramic condenser using the dielectric porcelain constituent of this invention has a dielectric constant as high as 10000 or more, dielectric loss tangent is 5.0% or less, and the rate of change of the electrostatic capacity to temperature can obtain the dielectric porcelain which satisfies F property specification which specifies to JIS in -25 degrees C - 85 degrees C. And with this stacked type ceramic condenser, when the insulation resistance in 25 degrees C and 85 degrees C expresses with CR product, more than 100 M omega-mu F and a high value are shown more than 1000 M omega-mu F, respectively. Furthermore, burning temperature can also be comparatively sintered at low temperature with 1270 degrees C or less, and that of the dielectric porcelain constituent of this invention is as small as 3 micrometers or less also about particle size.

[Translation done.]